

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176443

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	LMN		C 0 8 L 59/00	LMN
C 0 8 K 3/38			C 0 8 K 3/38	
7/06			7/06	
7/14			7/14	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-340403	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月27日	(72) 発明者	穴田 幸雄 静岡県富士市宮島885-11
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂製自動車関連部材

(57) 【要約】

【課題】 高温下ないしは、水または燃料存在下で引き起こされる物性低下が極めて少ないポリアセタール樹脂製自動車関連部材を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂 100重量部に、(B) 繊維状強化材 3～200 重量部、(C) ホウ酸化合物 0.001～3 重量部を添加配合したポリアセタール樹脂組成物を成形して自動車関連部材とする。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアセタール樹脂 100重量部に

(B) 繊維状強化材 3～200 重量部

(C) ホウ酸化合物 0.001～3 重量部

を添加配合したポリアセタール樹脂組成物を成形してなるポリアセタール樹脂製自動車関連部材。

【請求項2】繊維状強化材が、ガラス繊維である請求項1記載のポリアセタール樹脂製自動車関連部材。

【請求項3】(B) 繊維状強化材が、炭素繊維である請求項1記載のポリアセタール樹脂製自動車関連部材。

【請求項4】(B) 繊維状強化材が、繊維径5～30 $\mu\text{m}$ のものである請求項1～3の何れか1項記載のポリアセタール樹脂製自動車関連部材。

【請求項5】(C) ホウ酸化合物が、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸及び三酸化二ホウ素の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4の何れか1項記載のポリアセタール樹脂製自動車関連部材。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温下ないしは、水または燃料存在下で引き起こされる物性低下が極めて少ないポリアセタール樹脂製自動車関連部材に関するものである。更に詳しくは、特定の繊維状強化材とホウ酸化合物を含有するポリアセタール樹脂組成物からなる自動車関連部材に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】周知の如く、ポリアセタール樹脂は、機械的性質、電気的性質などの物理的性質、或いは、耐薬品性、耐熱性などの化学的性質が優れた代表的なエンジニアリング樹脂として、近年きわめて広範な分野において利用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、その材料としての性質にも、更に一層の改良が要求されてきている。例えば自動車関連部材として、燃料系統部品、エンジン周囲部品、外装部品などのような過酷な条件下で使用するポリアセタール樹脂成形体においては、熱によるポリアセタール樹脂の劣化や、ガソリン等の燃料或いは雨水等の水分によって引き起こされるポリアセタール樹脂と充填材との界面密着性低下とそれに伴う機械物性の低下が見られ、それらに対する改良が望まれている。このような長期的耐久性を向上する手段として、従来から各種安定剤等の添加が提案されてきている。しかしながら、いずれも効果が十分でないか、或いは変色が著しい等の問題があり、改良が望まれていた。

##### 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリアセタール樹脂に繊維状充填材と特定のホウ酸化合物を配合することによって、耐久性に優れたポリアセタール製自

動車関連部材が得られ、これを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) ポリアセタール樹脂 100重量部に

(B) 繊維状強化材 3～200 重量部

(C) ホウ酸化合物 0.001～3 重量部

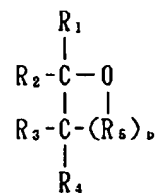
を添加配合したポリアセタール樹脂組成物を成形してなるポリアセタール樹脂製自動車関連部材に関するものである。

##### 【0004】

【発明の実施の形態】以下本発明についての詳細な説明を行う。本発明で用いられるポリアセタール樹脂(A)とは、オキシメチレン基(-CH<sub>2</sub>O-)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリアセタールホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するポリアセタールコポリマー(ブロックコポリマー)、ターポリマーの何れにてもよい。本発明ではポリアセタール樹脂は、必要に応じ上記2種以上をブレンドして使用することもできるが、成形性からポリアセタールコポリマーが好ましい。例えばモノマー成分を1～30重量%、特に1～5重量%共重合させてなるポリアセタールコポリマーが優れた熱安定性、機械的強度等を保持できるので好ましい。また、アセタールコポリマーは、分子が線状のみならず、分岐構造、架橋構造を有するものであっても良い。ポリアセタール樹脂の粘度は成形が可能な限り特に限定されないが、結晶化速度を改良する効果の点で、MIが1～100g/10minのもの、特に5～50g/10minのものが好ましい。ポリアセタールコポリマーの製造に用いるモノマー成分は特に限定されないが、一般的に下記した一般式の構造を有するものが用いられる。

##### 【0005】

##### 【化1】



【0006】〔但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一または異なる置換基であり、水素原子、アルキル基(1～5個の炭素を有し0～3個の水素がハロゲン原子で置換されたもの、以下同じ)、または、ハロゲンで置換されたアルキル基を意味し、R<sub>5</sub>はメチレン基、オキシメチレン基、夫々アルキル基もしくはオキシメチレン基(この場合p = 0～3の整数)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OCH<sub>2</sub>(q = 1～4の整数)または-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OCH<sub>2</sub>(q = 1～4の整数)で示される2価の基(この場合p = 1)を示す。〕

該モノマーとしては、例えばエチレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,3-ジオキサン、プロピレンオキシド等が挙げられる。(B)成分の繊維状強化材

は、熱可塑性樹脂に一般に用いられる繊維状強化材であればいずれのものでも使用可能である。繊維状充填材としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質があげられる。特にガラス繊維又はカーボン繊維は、本発明のポリアセタール樹脂製自動車関連部品を得るために好ましい繊維状強化材である。(B)成分としての繊維状強化材の配合量は、ポリアセタール樹脂 100重量部に対し3～200重量部、好ましくは5～150重量部、特に好ましくは10～100重量部である。3重量部未満では機械的強度が不十分であり、200重量部を越えると成形加工が困難になる。また、これら繊維状強化材の繊維径の範囲は、5～30 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましい繊維径は10～20 $\mu\text{m}$ である。5 $\mu\text{m}$ 未満だと増粘による成形性の悪化、30 $\mu\text{m}$ を越えては靱性の低下等の悪影響が出る。

【0007】(C)成分のホウ酸化合物は、オルトホウ酸、メタほう酸、四ホウ酸及び三酸化二ホウ素などが挙げられ、市販品を用いることが出来る。ホウ酸化合物の添加量は、ポリアセタール樹脂 100重量部に対し0.001～3重量部、好ましくは0.01～2重量部、特に好ましくは0.01～1重量部である。0.001重量部未満では所望の効果が得られず、3重量部を越えては熱安定性が悪化する。

【0008】本発明に用いるポリアセタール樹脂組成物には、更に公知の各種添加剤を配合し得る。例えば、各種の着色剤、酸化防止剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、その他の界面活性剤、各種ポリマー等である。また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させない範囲内であるならば、公知の無機、有機、金属等の板状、粉粒状等の充填剤を1種または2種以上複合させて配合することも可能である。このような無機充填剤の例としては、ガラスビーズ、タルク、マイカ、白マイカ、ウォラストナイト、炭酸カルシウム等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0009】又、本発明のポリアセタール樹脂成形品の  
成形機；東芝（株）製 IS80  
成形条件

	ノズル	C1	C2	C3
シリンダー温度 (°C)	200	190	180	160
射出圧力	64MPa			
射出速度	1.0m/min			
金型温度	80°C			

<ヒートエージング>上記成形条件で成形した引張試験片を140°Cの恒温槽に入れ、1200時間後に取り出し、温度23°C、湿度50%の条件下に48時間放置した後、ASTM-D638に準拠して測定した。

<耐熱水性>上記成形条件で成形した引張試験片を80°C

調製は、従来の樹脂成形品調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合後、一軸または二軸の押出機により、練り込み押出してペレットを調製し、しかる後、成形する方法、一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法等、何れも使用できる。また、かかる成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の一部または、全部を粉砕し、これをその他の成分と混合した後、押出等を行うことは添加物の分散性を良くする上で好ましい方法である。

【0010】本発明の樹脂成形体は、高温度下又は燃料ないしは水分によって引き起こされる物性低下が懸念されると考えられる用途にはいずれも使用可能であり、自動車関連部品及びまたは部品の一部が頻繁に高温になるか、又は頻繁に水ないしは燃料と接触する機器に好適に使用される。具体的な例としては、フューエル部品（タンク、フィルター、ポンプ、旋回槽等）やクリップ、ギア、スイッチ等が挙げられる。

【0011】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例1～10及び比較例1～5

ポリアセタール樹脂（ポリプラスチック（株）製、商品名「ジュラコン」）に、表1に示した繊維状強化材とホウ酸化合物を表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレットを用いて、射出成形により試験片

（ASTM引張試験片タイプIV）を成形し、以下の評価を行った。結果を表1に示す。また、比較のため、ホウ酸化合物を添加しない場合においても同様の試験片を成形し評価した。結果を表2に示す。

評価項目

<引張強伸度>下記の成形機及び成形条件で試験片を成形し、温度23°C、湿度50%の条件下に48時間放置し、ASTM-D638に準拠して測定した。

の熱水槽に浸漬し、1200時間後に取り出し、温度23°C、湿度50%の条件下に48時間放置した後、ASTM-D638に準拠して測定した。

<耐ガソリン性>上記成形条件で成形した引張試験片を60°Cのレギュラーガソリンに浸漬し、720時間後に取り

出し、温度23℃、湿度50%の条件下に48時間放置した後、ASTM-D638 に準拠して測定した。

【0012】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
組成 (重量部)	(A) ポリアセタール樹脂		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 繊維状強化材		B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 10	B-2 35	B-2 35	B-2 35	B-2 10
	(C) ホウ酸化合物		C-1 0.01	C-1 0.05	C-1 0.1	C-2 0.05	C-3 0.05	C-1 0.05	C-1 0.05	C-2 0.05	C-3 0.05	C-1 0.05
評価	引張強伸度	強度 MPa	130.0	150.1	155.6	152.2	151.0	99.9	125.2	125.3	124.7	84.0
		伸度 %	2.4	2.7	2.8	2.8	2.7	3.1	2.6	2.7	2.6	3.2
	ヒートエージング後の引張強伸度	強度 MPa	121.5	140.3	144.4	142.7	139.8	93.4	115.3	118.1	114.9	78.2
		伸度 %	2.2	2.5	2.6	2.6	2.6	2.7	2.3	2.4	2.2	2.7
	熱水浸漬後の引張強伸度	強度 MPa	93.5	108.2	112.0	110.2	108.5	72.1	70.3	71.5	70.8	47.8
		伸度 %	1.6	1.8	1.9	1.9	1.8	2.0	1.7	1.7	1.7	2.3
	ガソリン浸漬後の引張強伸度	強度 MPa	113.7	131.3	133.9	132.1	131.0	87.3	92.3	92.8	91.7	66.5
		伸度 %	2.2	2.5	2.6	2.6	2.5	2.8	2.1	2.2	2.1	2.6

注) B-1: ガラス繊維 (13 $\mu\phi$ )  
B-2: カーボン繊維 (7 $\mu\phi$ )  
C-1: オルトホウ酸  
C-2: 四ホウ酸  
C-3: 三酸化二ホウ素

【0013】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組 成  (重量部)	(A) ポリアセタール樹脂		100	100	100	100	100
	(B) 繊維状強化材			B-1 10	B-1 35	B-2 10	B-2 35
	(C) ホウ酸化合物		—	—	—	—	—
評 価	引張強伸度	強度 MPa	61.0	82.9	124.5	78.4	117.7
		伸度 %	60	2.2	2.1	3.0	2.5
	ヒートエージング後の引張強伸度	強度 MPa	48.7	67.3	101.0	66.1	99.2
		伸度 %	44.4	1.8	1.7	2.4	2.0
	熱水浸漬後の引張強伸度	強度 MPa	52.5	45.7	68.8	41.8	62.7
		伸度 %	45.6	1.5	1.3	1.7	1.4
	ガソリン浸漬後の引張強伸度	強度 MPa	55.1	63.1	94.8	58.3	83.4
		伸度 %	92	1.7	1.7	2.3	1.9

注) B-1: ガラス繊維 (13 $\mu\phi$ )  
B-2: カーボン繊維 (7 $\mu\phi$ )

【0014】

【発明の効果】表に示した結果から、ホウ酸化合物を添加した繊維強化ポリアセタール樹脂成形品を用いた場

合、自動車関連部材として優れた耐久性を示すことが明らかである。